Fe-1.5wt% Cu 合金中 Cu 纳米颗粒与微观缺陷热回复过程研究

伍海彪 [1,2] 曹兴忠 [1] 吴建平 [1] 成国栋 [1,2]
李卓昕 [2] 张 鹏 [2] 姜小盼 [2] 于润升 [2] 王宝义 [2]

1（成都理工大学 核技术与自动化工程学院 成都 610049）

2（中国科学院高能物理研究所 核分析技术重点实验室 北京 100049）

摘要 不锈钢结构材料中 Cu 纳米团簇是导致核反应堆压力容器钢脆化的主要原因之一。本文用扫描电子显微镜(SEM)和正电子湮没谱学(PAT)研究材料中的纳米 Cu 颗粒以及微观缺陷经热处理后的回复过程。PAT 测量结果表明，Fe-1.5wt% Cu 合金在 1 173 K 高真空退火处理后，主要缺陷得以回复，合金中存在 Cu 纳米颗粒且能吸引并捕获热化后的局域态正电子。SEM 对不同温度退火样品的微观结构进行表征，结果表明，随着退火温度的升高，合金中 Cu 纳米颗粒的浓度逐渐降低。1 473 K 退火，SEM 未观测到明显的 Cu 纳米颗粒，而多普勒展宽能谱的 *W* 参数表明合金中仍存在微小 Cu 纳米颗粒。

关键词 Fe-Cu 合金，微观缺陷，Cu 纳米颗粒，正电子湮没

中图分类号 TL341，TG166.2

压力容器钢是核反应堆的主要结构材料。近年来，对高温高压及强辐射等环境下压力容器钢微观缺陷的形成和演变机理，及其对材料宏观性能的影响，开展了大量研究[1−3]。研究表明，压力容器钢中微量 Cu 元素的聚集偏析现象是导致压力容器钢硬化和脆化的主要原因之一，对反应堆的安全稳定运行和服役寿命产生直接影响[4,5]。考虑到压力容器钢中 Cu 析出机制的复杂性，以及其他微量元素对缺陷形成和 Cu 析出过程的影响，常采用 Fe-Cu 二元合金模型钢作为实验材料，分析合金中微观缺陷和 Cu 析出物的形成机理[6]。研究表明，合金中 Cu 原子的聚集和偏析过程，与微观缺陷的形成和迁移密切相关，而合金中 Cu 纳米团簇也对微观缺陷的形成和迁移产生一定影响[4,5,7]。

徐虬等[1,2]通过淬火和等温时效实验，在低 Cu 含量的 Fe-Cu 合金中形成微小的 Cu 纳米颗粒，用正电子湮没谱学技术(PAT)和透射电子显微镜(TEM)研究了微小 Cu 纳米颗粒与合金中微观缺陷的相互作用机制，由于获取的 Cu 纳米颗粒尺寸小、密度低，未发现它们对微观缺陷有明显影响。陈正等[8]将高 Cu 含量 Fe-4.0% Cu 合金进行不同温度不同时间的退火，用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)研究了合金中 Cu 析出物团簇化的形成过程，但大尺寸 Cu 团簇颗粒无法用于研究 Cu 析出物与缺陷相互作用的微观机理。

本研究对 Fe-1.5% Cu 的 Fe-Cu 合金进行高温热处理实验，用 PAT 和 SEM 对 Cu 纳米颗粒与微观缺陷在热回复过程进行研究。

PAT 是研究材料微观缺陷形成和迁移机制的特色方法，结合新型正电子湮没多参数测量技术，PAT 法不仅能提供固体材料中微观缺陷的种类和浓度，而且能给出正电子湮没位置处元素的种类，即缺陷内部及周围化学环境或元素信息，较直观地反映出缺陷构型以及杂质原子或添加元素与微观缺陷的相互作用过程。

研究表明，无缺陷的杂质团簇对正电子具有捕获效应，此效应使 PAT 成为研究材料科学中微结构的一种新的实验分析手段[7,9]。本文用正电子湮没寿命谱技术对 Fe-Cu 合金中微观缺陷的形成和分布信息进行表征，结合多普勒展宽能谱技术对湮没电子的动量信息进行分析，系统研究正电子湮没位置化学元素的变化过程，探讨 Cu 纳米颗粒与合金微观缺陷作用机理。

国家自然科学基金(9102606、10835006、11175191)资助

第一作者：伍海彪，男，1987 年出生，2010 年毕业于南华大学核工程与核技术专业，现为成都理工大学在读硕士，核技术应用专业

通讯作者：曹兴忠，caoxzh@ihep.ac.cn

收稿日期：2012-06-20，修回日期：2012-08-13

1　材料及方法

实验材料为高纯 Fe(99.995%)和高纯 Cu (99.999%)在 1 873 K 熔炼 2 h。真空感应炉熔炼后的 Fe-Cu 合金冷轧切片成 10(l) mm×10(w) mm×0.4(h) mm 的块状样品，经去应力热处理以及表面电化学抛光后用于实验研究。抛光后的初始样品在高真空(10^{-5} Pa)石英管中进行热处理实验，以免样品氧化，退火后用玻璃管外层浇水冷却的方式降温。对 Fe-1.5wt% Cu 合金在 1 098–1 473 K 范围退火 2 h，研究其微结构热回复特征。

利用 PAT 对材料的微观缺陷结构的灵敏表征能力[10]，研究 Fe-1.5wt% Cu 合金不同温度退火处理后的微观缺陷结构及周围的元素信息，表征分析微观缺陷湮灭及 Cu 原子纳米团簇的偏析现象。用正电子湮没寿命谱分析 Fe-Cu 合金中微观缺陷的类型[10] (空位、位错、空位团等)，用多普勒展宽能谱分析正电子湮没位置的化学元素信息。

正电子湮没谱寿命谱与多普勒展宽能谱测量时，样品与放射源位置采用三明治结构放置，即两个同样的样品紧夹在放射源的两侧。测量时室温保持在 293 K。正电子源强度为 1.0×10^{6} Bq 的 ^{22}Na 源。正电子湮没寿命谱采用快-慢符合方式[11]，探测器为一对夹角为 180º 的 BaF_2 探头，时间分辨率约为 194 ps，每个测量谱的总计数为 2.0×10^{6}。

多普勒展宽能谱探测采用高纯锗(HPGe)探测器，能量分辨率为 1.3 keV@511 keV，γ 能谱的采集能量为 503.3–518.7 keV。通常定义 S(Shape)和 W(Wing)参数表征正电子湮没位置的微观缺陷和湮没电子的动量分布信息(图 1)。其中 S 参数定义为能量在 510.2–511.8 keV 的湮没计数与总计数之比，反映低动量湮没电子的信息，即$|P_L|<3.0\times10^{-3}\ m_0c$；$W$ 参数定义为能量在 503.3–507.7 keV 和 514.3–518.7 keV 的湮没计数与总计数之比，反映高动量湮没电子的信息，即 $13.0\times10^{-3}\ m_0c<|pL|<30.0\times10^{-3}\ m_0c$。在金属及合金材料中，$S$ 参数主要反映正电子与金属中自由电子的湮没信息，W 参数则反映正电子与金属原子的外层价电子的湮没情况。通常金属及合金材料中微观缺陷的存在导致 S 参数增加；微观缺陷体积越大，S 参数越大；对于无缺陷的理想晶体，其 S 参数最小。

高分辨 SEM 通常用于表征样品表面的微观形貌以及元素分布信息[12]。利用高分辨 SEM(Hitachi S-4700，日本)对初始样品在不同温度退火的 Fe-Cu 合金中 Cu 纳米团簇的分布信息进行观测。实验时 SEM 的电子加速电压为 5 kV，放大倍数为 5 k。

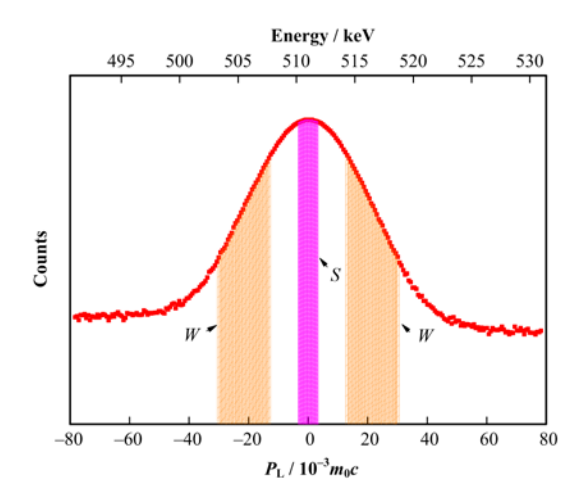


图 1　多普勒展宽能谱 S 和 W 参数的物理定义
Fig.1　Parameter definition of S and W in Doppler broadening spectrum.

2　实验结果

2.1　SEM 表征结果

图 2 为 Fe-1.5wt% Cu 在不同温度条件下退火处理的 SEM 观测结果。合金初始样品中存在 Cu 聚集物且不均匀分布，经高温退火热处理后逐渐溶解分散，1 173 K 退火后 Cu 纳米颗粒浓度减少。当退火温度升至 1 373 K 时，合金内部还有少量的 Cu 纳米颗粒存在。而当退火温度到达 1 473 K 时，SEM 图像中未见明显的 Cu 纳米颗粒。为进一步分析合金中富 Cu 纳米团簇在热处理过程中的存在形态及演变过程，用 PAT 法对 Cu 纳米颗粒的热回复过程进行表征。

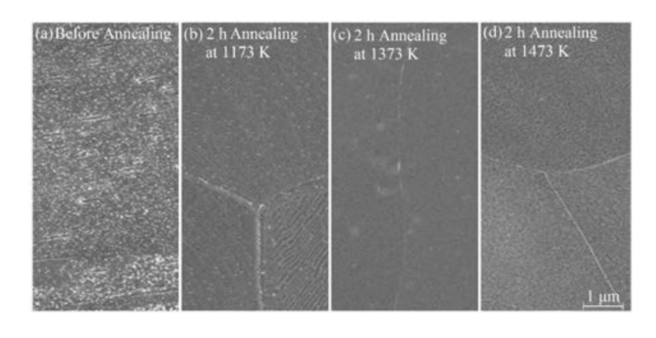


图 2　Fe-1.5wt% Cu 合金样品经不同温度退火处理后的 SEM 图像
Fig.2　SEM images of Fe-1.5wt% Cu alloy at different annealing temperatures.

2.2　正电子湮没多普勒展宽能谱测量结果

图 3 为 Fe-1.5wt% Cu 不同温度热处理后多普勒展宽能谱测量的 W 参数随 S 参数变化。1 173 K 退

火后，合金的 W 参数接近纯 Cu。随着退火温度的升高，W 参数直线下降，逐渐向纯 Fe 方向靠近，而 S 参数在退火温度升高过程中无明显变化。

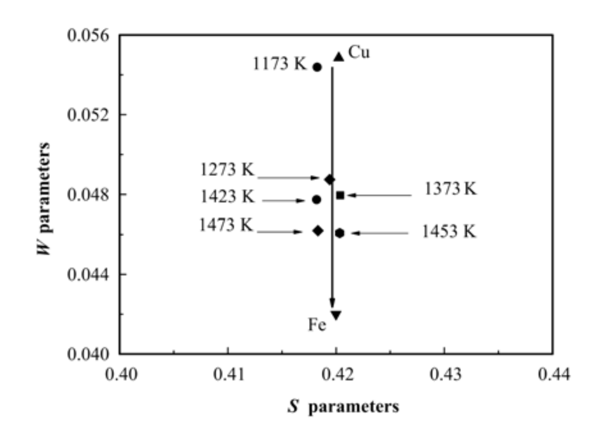


图 3　Fe-1.5wt% Cu 合金样品经不同温度退火后多普勒展宽能谱的 *S-W* 曲线

Fig.3　*S-W* plots of Fe-1.5wt% Cu alloy samples annealed at different temperatures.

2.3　正电子湮没寿命谱测量结果

图 4 为不同温度退火条件下的正电子湮没寿命谱测量结果。

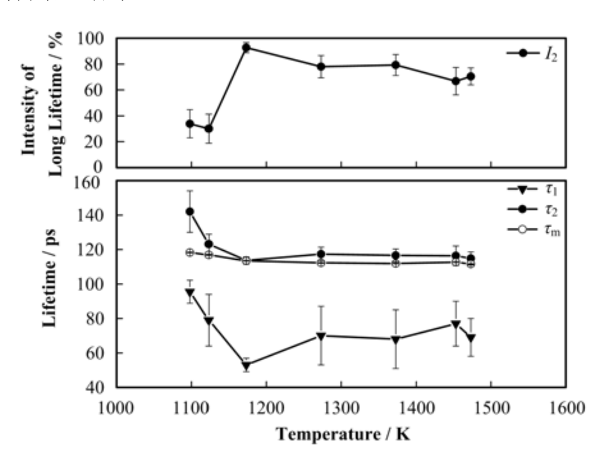


图 4　Fe-1.5wt% Cu 合金样品经不同温度退火后的正电子湮没寿命变化曲线

Fig.4　Positron lifetime of Fe-1.5wt% Cu alloy samples annealed at different temperatures.

实验数据采用两寿命模型进行拟合。其中长寿命成分 τ_2 为正电子与金属合金中空位及位错等缺陷湮没寿命的信息[4]，I_2 为长寿命成分的湮没强度。通常情况下，短寿命 τ_1 反应正电子在金属及合金材料中湮没的体材料信息，而平均寿命 τ_m 反应的是正电子在材料中湮没的平均信息。

测量结果表明，随着退火温度的升高，τ_m 从 118 ps 逐渐降低到 110 ps 后不再有明显变化。τ_2 在 1 098 K 升至 1 173 K 的过程中发生显著变化，即从 140 ps 迅速降到 110 ps，随着退火温度的进一步升高 τ_2 趋于平稳。

3　讨论

Fe-Cu 二元合金相图表明，Cu 在 α-Fe 中的溶解度约为 1.8at.%[13]。实验样品中 Cu 含量较高，去应力退火后的初始态样品中存在部分 Cu 聚集物(图 2a)。1 173 K 热处理 2 h 后 Cu 聚集物逐渐减少；当温度升至 1 473 K 时，扫描电子显微镜已经观察不到明显的 Cu 纳米颗粒存在(图 2d)。这个变化过程说明了 Cu 聚集物的浓度随着退火温度的升高逐渐降低。

样品的退火温度对 Cu 纳米颗粒的浓度产生一定影响，导致正电子在 Cu 纳米颗粒中的湮没比重发生改变，可通过 W 参数的变化予以反映。1 173 K 退火处理样品的 W 参数与纯 Cu 的 W 参数非常接近，表明 Fe-Cu 合金中正电子有较大概率被 Cu 纳米颗粒捕获，与颗粒中 Cu 原子的外层电子发生湮没。W 参数的测量结果显示，随着退火温度的升高 W 参数逐渐下降，表明 Cu 纳米颗粒逐渐减少。当退火温度高于 1 453 K 时，W 参数的下降趋势减弱，可认为 Cu 纳米颗粒的浓度变化不大。

实验结果表明，正电子湮没多普勒展宽能谱测量中 W 参数的变化可以灵敏反应 Cu 纳米颗粒的浓度变化，对微小 Cu 纳米颗粒具有灵敏的表征能力，与文献[14,15]的研究结论一致。退火温度升到 1 473 K 时，SEM 观察不到明显的 Cu 聚集物，而 W 参数结果表明，合金中仍然有微小的 Cu 聚集物存在。Nagai 等[4,9,16]从理论模拟和实验方面的研究表明，无缺陷的杂质团簇对正电子具有捕获效应，这种效应使得正电子有较大的概率在 Cu 析出物中发生捕获湮没，因此多普勒展宽能谱能灵敏地反映 Fe-Cu 合金中 Cu 纳米颗粒。

样品中微观缺陷随退火温度的热回复过程，可通过正电子湮没寿命的变化进行分析和表征。正电子湮没寿命谱测量结果表明，当退火温度为 1 098–1 173 K 时，正电子湮没寿命的变化主要归结为合金中微观缺陷的回复；当退火温度为 1 173–1 473 K 时，正电子湮没寿命无明显变化，表明微观缺陷的回复过程基本结束。

4　结语

正电子湮没寿命谱结果表明，Fe-1.5wt% Cu 在 1 173 K 退火 2 h 后，合金中的微观缺陷基本得以回

复；正电子湮没多普勒能谱与 SEM 的结果表明，部分 Cu 原子以聚集形态的纳米颗粒形式存在。

合金中的纳米 Cu 聚集物极易捕获正电子，使得正电子几乎与纳米颗粒中 Cu 原子的外层电子湮没，导致合金在 1 173 K 退火后正电子 *W* 参数非常接近纯 Cu。

合金中 *W* 参数随退火温度的升高迅速向纯 Fe 方向接近，反映了 Cu 聚集物浓度的降低。而合金中 *W* 参数大于纯 Fe 的 *W* 参数，可归结于仍有少量 Cu 纳米颗粒的存在。

致谢 北京化工大学理学院提供了扫描电子显微镜的分析结果，赵井文同学参与了扫描电子显微镜结果的讨论，在此表示感谢。

参考文献

1 Cao X Z, Xu Q, Sato K, *et al*. Migration behavior of vacancies in electron irradiated Fe-Cu alloy. Phys Status Solidi C, 2009, **6**(11): 2355–2358

2 Xu Q, Yoshiie T, Sato K. Dose dependence of Cu precipitate formation in Fe-Cu model alloys irradiated with fisson neutrons. Phys Rev B, 2006, **73**: 134115

3 Ishino S, Chimi Y, Bagiyono, *et al*. Radiation echanced copper clustering processes in Fe-Cu alloys during electron and ion irradiations as measured by electrical resistivity. J Nucl Mater, 2003, **323**: 354–359

4 Nagai Y, Takadate K, Tang Z, *et al*. Positron annihilation study of vacancy-solute complex evolution in Fe-based alloys. Phys Rev B, 2003, **67**: 224202

5 Odette G R, Lucas G E. Recent progress in understanding reactor pressure vessel steel embrittlement. Radiat Eff Defects Solids, 1998, **114**: 189–231

6 Zhang C, Enomoto M, Yamashita T, *et al*. Cu precipitation in a prestrained Fe-1.5wt% pct Cu alloy during isothermal aging. Metall Mater Trans A, 2004, **35A**: 1263–1272

7 Soisson F, Fu C C. Cu-precipitation kinetics in α-Fe from atomistic simulations: Vacancy-trapping effects and Cu-cluster mobility. Phys Rev B, 2007, **76**: 214102

8 Chen Z, Liu F, Yang X Q, *et al*. Analysis of controlled-mechanism of grain growth in undercooled Fe-Cu alloy. J Alloy Compd, 2011, **509**: 7109–7115

9 Nagai Y, Hasegawa M, Tang Z, *et al*. Positron confinement in ultrafine embedded particles: Quantum-dot-like state in an Fe-Cu alloy. Phys Rev B, 2000, **61**: 6574–6578

10 李卓昕，王丹妮，王宝义，等. 不同气氛下多孔硅中电子偶素湮没行为研究. 物理学报，2010，**59**(09): 6647–6652

LI Zhuoxin, WANG Danni, WANG Baoyi, *et al*. Study of annihilation behavior of positronium in porous silicon in different atomspheres. Acta Physica Sin, 2010, **59**(09): 6647–6652

11 Kuramoto E, Tsutsumi T, Ueno K, *et al*. Positron lifetime calculations on vacancy clusters and dislocations in Ni and Fe. Comp Mater Sci, 1999, **14**: 28–35

12 Jardin M, Lambrecht M, Rempel A A, *et al*. Digital positron lifetime spectrometer for measurements of radioactive materials. Nucl Instrum Meth A, 2006, **568**: 716–722

13 Salje G, Kniepmeier F. The diffusion and solubility of copper in iron. J Appl Phys, 1977, **48**: 1833–1839

14 Puska M J, Nieminen R M. Theory of positron in solids and on solid surfaces. Rev Mod Phys, 1994, **66**: 841–897

15 Brauer G, Puska M J, Sob M, et al. Positron affinity for precipitates in reactor pressure vessel steels. Nucl Eng Des, 1995, **158**: 149–156

16 Nagai Y, Tang Z, Hassegawa M, *et al*. Irradiation-induced Cu aggregation in Fe:An origin of embrittlement of reactor pressure vessel steels. Phys Rev B, 2007, **63**: 134110

Microstructure in Fe-1.5wt% Cu alloy after thermal treatment

WU Haibiao[1] CAO Xingzhong[2] WU Jianping[1] CHENG Guodong[1,2]
LI Zhuoxin[2] ZHANG Peng[2] JIANG Xiaopan[2] YU Runshang[2] WANG Baoyi[2]

1 (College of Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

2 (Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The formation of Cu-rich precipitates and defects in reactor pressure vessel steels (RPVS) has been considered as a key factor to induce embrittlement, and been investigated extensively. In this study, scanning electron microscope(SEM) and the positron annihilation spectroscopy were used to study the effect of thermal cycles on the Cu-rich precipitates and defects. It was found show that the defects in Fe-1.5wt%Cu alloy recovered after 2 h high-vacuum annealing at 1 173 K, while part of the Cu atoms aggregated to form nano-particles, which attracted and captured thermal positrons. The SEM images showed that density of the Cu nano-particles reduced with increasing annealing temperatures, demonstrated by changes in the *W* parameters. It was also found that the alloy still contained a small amount of Cu nano-particles even at annealing temperature of 1 473 K.

Key words Fe-Cu alloy, Defect, Cu nano- particle, Positron annihilation

CLC TL341, TG166.2